

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 11 d, 3/34

C 02 b, 5/04

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

23 e, 2

85 b, 1/35

10

11

Offenlegungsschrift 2 154 318

21

Aktenzeichen: P 21 54 318.0

22

Anmeldetag: 2. November 1971

43

Offenlegungstag: 10. Mai 1973

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Schwachschäumendes Wasch-, Reinigungs- und Enthärtungsmittel

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Henkel & Cie GmbH, 4000 Düsseldorf

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt: Stein, Werner, Dipl.-Chem. Dr., 4006 Erkrath-Unterbach;
Lepper, Herbert, Dipl.-Chem. Dr., 5000 Köln

DI 2154318

2154318

Henkel & Cie GmbH

Patentabteilung

Dr. Wa/Schr

Düsseldorf, den 29.10.1971
Henkelstr. 67

P a t e n t a n m e l d u n g

D 4404

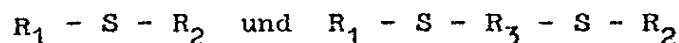
"Schwachsäumendes Wasch-, Reinigungs- und Enthärtungs-
mittel"

Es sind schwachsäumende Wasch- und Reinigungsmittel bekannt, die als Waschaktivsubstanzen Nonionics vom Polyglykol-äthertyp enthalten. Die schaumdämpfenden Eigenschaften dieser Verbindungen reichen jedoch vielfach nicht aus, um die Schaumentwicklung solcher Mittel, die schaumstarke Tenside vom Sulfat- oder Sulfonattyp enthalten, ausreichend zu dämpfen, weshalb vorgeschlagen wurde, Fettsäuren mit mehr als 18 Kohlenstoffatomen als Schauminhibitoren zuzusetzen. Die Wirkung dieser Fettsäuren ist jedoch auf Tenside vom Sulfonattyp beschränkt und hängt außerdem von der Härte des zur Herstellung der Reinigungslösung verwendeten Wassers ab. Die als Schauminhibitoren vielfach verwendeten Silikone sind für Wasch- und Reinigungsmittel weniger geeignet, da sie eine Hydrophobierung der gereinigten Gegenstände bewirken können und sich nur schwierig von dem Substrat wieder entfernen lassen.

Auch bei der Anwendung von tensidfreien, komplexierend wirkende Polymerphosphate bzw. organische Komplexbildner enthaltenden Enthärtungsmitteln, die zum Entfernen von Inkrustationen aus Textilien und Waschmaschinen, Versorgungsleitungen und Warmwasserbereitern verwendet werden, können erhebliche Störungen durch Schaumentwicklungen eintreten. Als Ursache für die Schaumbildung werden abgelagerte organische Verunreinigungen, wie Eiweiß- oder Fettstoffe, Kalkseifenreste oder Spuren von Waschaktivsubstanzen verantwortlich gemacht. Die Anmelderin hat

sich die Aufgabe gestellt, ein Mittel zu entwickeln, das die genannten Nachteile nicht besitzt und dessen schaumdämpfende Wirkung unabhängig von der Natur und Zusammensetzung der schäumenden Verbindungen sowie der Wasserhärte ist, keine negativen Auswirkungen auf das Reinigungsergebnis bzw. den Gebrauchswert der gereinigten Gegenstände zeigt und bereits in geringen Konzentrationen wirksam ist.

Gegenstand der Erfindung sind schaumregulierte Wasch-, Reinigungs- und Enthärtungsmittelpulver mit einem Gehalt an mindestens einer reinigend oder komplexierend wirkenden Verbindung aus der Klasse der anionischen, zwitterionischen und nichtionischen Waschaktivsubstanzen, Polymerphosphate und Komplexbildner, dadurch gekennzeichnet, daß sie, bezogen auf die Menge der vorgenannten reinigend und komplexierend wirkenden Verbindungen, 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens einer schaumdämpfend wirkenden Verbindung aus der Klasse der Thioäther der Formeln



worin R_1 und R_2 gleich oder ungleich sein können und für einen Kohlenwasserstoffrest, der ggf. durch Hydroxylgruppen oder Halogenatome substituiert sein kann, mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R_3 für einen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 24 Kohlenstoffatomen steht und die Summe der in den Resten R_1 , R_2 und R_3 enthaltenen Kohlenstoffatome mindestens 20 beträgt.

Die Reste R_1 , R_2 und R_3 können geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt, cycloaliphatisch oder alkylaromatisch sein. Vorzugsweise werden solche Verbindungen verwendet, in denen R_1 und R_2 geradkettige Alkyl-, Alkenyl- oder

Hydroxyalkylreste darstellen, von denen mindestens einer 12 bis 24 Kohlenstoffatome enthält und der Rest R_3 einen geradkettigen, gesättigten oder einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt. Die Summe der in den Verbindungen enthaltenen Kohlenstoffatomen beträgt vorzugsweise mindestens 24.

Die in den Thioäthern enthaltenen Reste R_1 und R_2 können sich von Rohstoffen natürlichen oder synthetischen Ursprungs ableiten. Beispiele hierfür sind die von Kokos- und Talgfettsäuren bzw. gehärteten Erdnuß-, Rüböl- oder Fischfettsäuren abgeleiteten Alkylreste. Als Beispiele für derartige Thioäther seien genannt:

Di-n-dodecylsulfid, Di-n-tetradecylsulfid, Di-n-hexadecylsulfid, Di-n-octadecylsulfid, Di-n-docosylsulfid, Hexadecyloctylsulfid, Hexadecyl-dodecylsulfid, Octadecyl-dodecylsulfid, Bis-2-hydroxy-n-octadecylsulfid, 2-Hydroxy-n-hexadecyl-n-octadecylsulfid, 1.10-Bis-dodecylmercapto-decen-(4), 1.10-Bis-hexadecylmercapto-decen(4), 1.8-Bis-dodecylmercapto-octan, 1.6-Bis-dodecylmercapto-hexan, 1.6-Bis-hexadecylmercapto-hexan, 1.4-Bis-octadecylmercapto-butan.

Die schaumdämpfend wirkenden Thioäther, die im folgenden mit "Schauminhibitoren" bezeichnet werden, können als einheitliche Substanzen oder als Gemische eingesetzt werden.

Die zu verwendenden Mengen an Schauminhibitoren richten sich nach der Menge an schäumender bzw. waschaktiver Substanz sowie nach der Größe des gewünschten Effektes. Die für die Praxis wichtigen Anwendungskonzentrationen reichen von 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf reinigend wirkende Verbindungen. Es ist selbstverständlich möglich, mit noch größeren Mengen, beispielsweise bis 25 Gew.-% und mehr zu arbeiten, jedoch ist dies in der Praxis meist nicht erforderlich.

- II -

309819/1086

BAD ORIGINAL

Vorzugsweise liegt der Schauminhibitor in einer besonderen Verteilung vor, die dadurch gekennzeichnet ist, daß der Inhibitor aus feinteiligen Partikeln besteht, die mit den übrigen pulverförmigen Bestandteilen der Wasch-, Reinigungs- und Enthärtungsmittel vermischt bzw. mit diesen agglomeriert oder in Form eines Überzuges auf die Pulverpartikel oder einen Teil derselben aufgebracht sind. Ein solcher, als grobdispers zu bezeichnender Verteilungszustand ist insbesondere bei Anwesenheit größerer Mengen an starkschäumenden Waschaktivsubstanzen von Vorteil.

Das Einbringen des Schauminhibitors in die feinteiligen Wasch- und Reinigungsmittel kann in verschiedener Weise erfolgen, beispielsweise in der Form, daß er den durch Sprühtrocknung oder Granulation hergestellten Waschmittelgemischen in fester Form zugemischt oder in geschmolzenem Zustand darauf aufgesprüht bzw. aufgedüst werden. Man kann auch so vorgehen, daß man den Schauminhibitor zunächst nur mit einer pulverförmigen Waschmittelkomponente vermischt und dieses Zwischenprodukt anschließend in das Waschmittel einarbeitet. Das Zumischen kann kontinuierlich oder diskontinuierlich sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhter Temperatur erfolgen. Im Interesse einer gleichmäßigen Verteilung der Stoffe empfiehlt sich die Verwendung üblicher maschineller Misch- oder Granuliertvorrichtungen. Der Schauminhibitor kann aber auch mit Hilfe von Düsen unmittelbar in die der Trocknung der Waschmittelpasten dienenden Zerstäubungskammern eingesprüht werden. Diese Anordnung hat den Vorteil, daß sich die zugesetzten Stoffe besonders gleichmäßig in dem Waschmittel verteilen und eine gesonderte Mischvorrichtung eingespart wird. Als Zerstäubungsdüse kann auch eine Zweistoffdüse mit getrennter Zuführung für die Waschmittelpaste und den Schauminhibitor Verwendung finden. Erforderlichenfalls können die zuzusetzenden Stoffe zuvor in leichtflüchtigen Lösungsmitteln gelöst

werden, doch ist ein solches Verfahren wegen der erforderlichen Anlagen zur Rückgewinnung des Lösungsmittels und der damit stets verbundenen Verluste weniger zweckmäßig.

Das Einarbeiten des Schauminhibitors in die zur Sprühtrocknung bestimmten wässrigen Waschmittelkonzentrate führt zu einer feindispersen Verteilung und vielfach zu einem deutlichen Rückgang der schaumdämpfenden Wirkung.

Die körnigen Wasch-, Reinigungs- und Enthärtungsmittel enthalten mindestens eine waschend oder komplexierend wirkende Verbindung aus der Klasse der anionischen, nichtionischen oder zwitterionischen oberflächenaktiven Stoffe, Polymerphosphate und Komplex- bzw. Chelatbildner. Darüberhinaus können andere nichtoberflächenaktive Aufbausalze, sauerstoffhaltige Bleichmittel und sonstige üblicherweise in derartigen Mitteln enthaltene Zusatzstoffe anwesend sein.

Die als Wasch- und Reinigungsmittel dienenden Gemische können anionische Waschrohstoffe vom Sulfonat- oder Sulfattyp enthalten. In erster Linie kommen Alkylbenzolsulfonate, beispielsweise n-Dodecylbenzolsulfonat, in Betracht, ferner Olefinsulfonate, wie sie beispielsweise durch Sulfonierung aliphatischer Monoolefine mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse erhalten werden, sowie Alkylsulfonate, wie sie aus n-Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation und anschließende Hydrolyse bzw. Neutralisation oder durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind. Geeignet sind ferner α -Sulfofettsäuren und deren Ester, primäre und sekundäre Alkylsulfate sowie die Sulfate von äthoxylierten oder propoxylierten höhermolekularen Alkoholen. Weitere Verbindungen dieser Klasse, die ggf. in den Waschmitteln vorliegen können, sind die

höhermolekularen sulfatierten Partialäther und Partialester von mehrwertigen Alkoholen, wie die Alkalisalze der Monoalkyläther bzw. der Monofettsäureester des Glycerinmonoschwefelsäureesters bzw. der 1,2-Dihydroxypropansulfonsäure. Ferner kommen Sulfate von äthoxylierten oder propoxylierten Fettsäureamiden und Alkylphenolen sowie Fettsäuretauride und Fettsäureisäthionate infrage.

Weitere geeignete anionische Waschrohstoffe sind Alkaliseifen von Fettsäuren natürlichen oder synthetischen Ursprungs, z.B. die Natriumseifen von Cocos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren bzw. gehärteten Rübölfettsäuren. Durch die Anwesenheit von Seifen werden die schaumdämpfenden Eigenschaften der Gemische gefördert, insbesondere bei einem Gewichtsverhältnis von Sulfonat- bzw. Sulfatwaschrohstoff zu Seife zu Schaum-inhibitor von 1 : 2 : 0,05 bis 10 : 1 : 2.

Die anionischen Waschrohstoffe können in Form der Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie als Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triäthanolamin, vorliegen. Sofern die genannten anionischen und zwitterionischen Verbindungen einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest besitzen, soll dieser bevorzugt geradkettig sein und 8 bis 22 Kohlenstoffatome aufweisen. In den Verbindungen mit einem araliphatischen Kohlenwasserstoffrest enthalten die vorzugsweise unverzweigten Alkylketten im Mittel 6 bis 16 Kohlenstoffatome.

Als nichtionische oberflächenaktive Waschaktivsubstanzen kommen in erster Linie Polyglykolätherderivate von Alkoholen, Fettsäuren und Alkylphenolen infrage, die 3 bis 30 Glykoläthergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im Kohlenwasserstoffrest enthalten. Besonders geeignet sind Polyglykolätherderivate, in denen die Zahl der Äthylenglykoläthergruppen 5 bis 15 beträgt und deren Kohlenwasserstoff-

309819/1086

- 7 -

BAD ORIGINAL

reste sich von geradkettigen, primären Alkoholen mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen oder von Alkylphenolen mit einer geradkettigen, 6 bis 14 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylkette ableiten. Durch Anlagerung von 3 bis 15 Mol Propylenoxid an die letztgenannten Polyäthylenglykoläther oder durch Überführen in die Acetale werden Waschmittel erhalten, die sich durch ein besonders geringes Schaumvermögen auszeichnen.

Weitere geeignete nichtionische Waschröhstoffe sind die wasserlöslichen, 20 bis 250 Äthylenglykoläthergruppen und 10 bis 100 Propylenglykoläthergruppen enthaltenden Polyäthylenoxidaddukte an Polypropylenglykol, Äthylendi-aminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Die genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propylenglykol-Einheit 1 bis 5 Äthylenglykoleinheiten. Auch nicht-ionische Verbindungen vom Typ der Aminoxide und Sulfoxide, die ggf. auch äthoxyllert sein können, sind verwendbar.

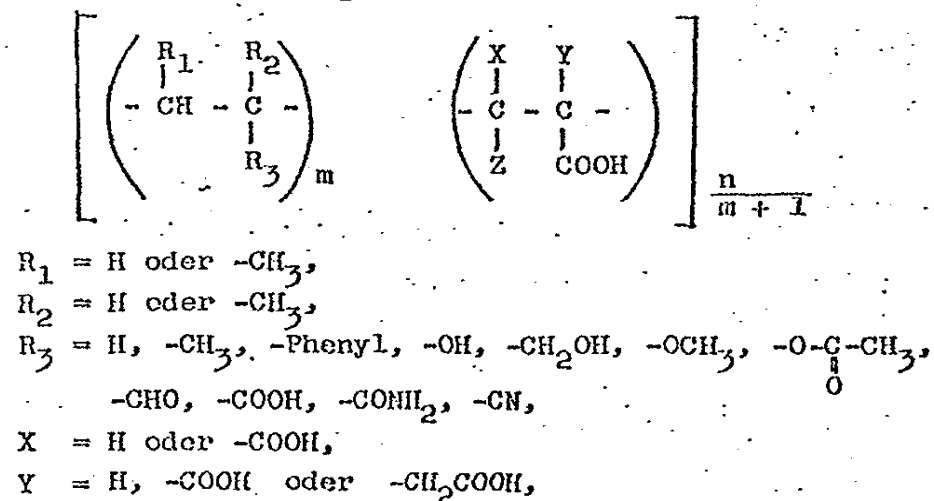
Bevorzugte Mischungsbestandteile sind ferner kondensierte Phosphate, wie Pyrophosphate, Triphosphate, Tetraphosphate, Trimetaphosphate und Tetrametaphosphate in Form der neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze. Vorzugsweise wird Pentanatriumtriphosphat und dessen Gemische mit Tetranatrium-pyrophosphat verwendet.

Die kondensierten Phosphate können auch ganz oder teilweise durch organische, komplexierend wirkende Aminopolycarbonsäuren ersetzt sein. Hierzu zählen insbesondere die Alkalisalze der Nitrilotriessigsäure und Äthylendiaminotetraessigsäure. Geeignet sind ferner die Salze der Diäthylentriaminopentaessigsäure sowie der höheren Homologen der genannten Aminopolycarbonsäuren. Diese Homologe können beispielsweise durch Polymerisation eines Esters, Amids oder Nitrils des N-Essigsäureaziridins und anschließende Verseifung zu carbonsauren Salzen oder durch Umsetzung von Polyaminen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 100 000 mit chloressigsäuren oder bromessigsäuren Salzen in alkalischem Milieu hergestellt werden. Weitere geeignete Aminopolycarbonsäuren sind Poly-(N-bernsteinsäure)-äthylenimine und Poly-(N-tricarballlylsäure)-äthylenimine vom mittleren Molekulargewicht 500 bis 500 000, die analog den N-Essigsäurederivaten erhältlich sind.

Weitere geeignete Aufbausalze sind die komplexierend wirkenden wasserlöslichen Kalium- und insbesondere Natriumsalze von höhermolekularen Polycarbonsäuren, beispielsweise von Polymerisaten äthylenisch ungesättigter Mono-, Di- und Tricarbonsäuren, wie Acrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citronensäure, Mesaconsäure, Aconitsäure und Methylenmalonsäure. Auch Copolymerisate dieser Carbonsäuren untereinander oder mit anderen copolymerisierbaren Stoffen, wie z.B. äthylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie Äthylen, Propylen, Isobutylen und Styrol, mit äthylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacryl-

säure, Crotonsäure und 3-Butencarbonsäure oder mit sonstigen äthylenisch ungesättigten Alkoholen, Äthern, Estern, Amiden und Nitrilen, wie Vinylalkohol, Allylalkohol, Vinylmethyläther, Acrolein, Vinylazetat, Acrylamid und Acrylnitril, sind brauchbar. Ebenso sind Copolymerisate aus äthylenisch ungesättigten Mono-, Di- und Tricarbonsäuren und mehreren äthylenisch ungesättigten Verbindungen unterschiedlicher Struktur geeignet. Die Polymerisate und Mischpolymerisate weisen einen mittleren Polymerisationsgrad von 3 bis 6000 auf und sollen, auf 3 Monomereinheiten bezogen, 1 bis 9, vorzugsweise 2 bis 9 zur Salzbildung befähigte Carboxylgruppen enthalten.

Die zur Salzbildung befähigten homopolymeren und copolymeren Polycarbonsäuren gemäß vorstehender Definition lassen sich durch die folgende Formel wiedergeben:



wobei X und Y nicht zugleich $-COOH$ darstellen sollen,

$Z = H \text{ oder (sofern } X = COOH \text{ und } Y = H) \text{ auch } -CH_3,$

$m = \text{ein beliebiger Zahlenwert von 0 bis 2,}$

$n = \text{eine ganze Zahl zwischen 3 und 6000.}$

Der Wert von m ist nicht auf ganze Zahlenwerte beschränkt, sondern kann jeden beliebigen Zahlenwert, also auch Bruchwerte ganzer Zahlen von 0 bis 2 annehmen.

Weiterhin können komplexierend wirkende phosphorhaltige polycarbonsäure Salze anwesend sein, z.B. die Alkalisalze von Aminopolyphosphonsäuren, insbesondere Aminotri-(methylenphosphonsäuren), Äthylendiaminotetra-(methylenphosphonsäure), 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure, Methylenphosphonsäure, Äthylendiphosphonsäure sowie Salze der höheren Homologen der genannten Polyphosphonsäuren. Auch Gemische der vorgenannten Komplexierungsmittel sind verwendbar.

Als weitere Aufbausalze kommen sogenannte Waschalkalien in Frage, wie Alkalisilikate, insbesondere Natriumsilikat, in dem das Verhältnis von $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 3,5$ bis $2 : 1$ beträgt, ferner Carbonate, Bicarbonate und Borate des Natriums oder Kaliums. Die Menge der alkalisch reagierenden Stoffe einschließlich der Alkalisilikate und Phosphate soll so bemessen sein, daß der pH-Wert einer gebrauchsfähigen Lauge für Grobwäsche 9 bis 12 und für Feinwäsche 6 bis 9 beträgt.

Als weiterer Mischungsbestandteil kommen Sauerstoff abgebende Bleichmittel, wie Alkaliperborate, -percarbonate, -perpyrophosphate und -persilikate sowie Harnstoffperhydrat infrage. Bevorzugt wird Natriumperborat-tetrahydrat verwendet. Zwecks Stabilisierung der Perverbindungen können die Mittel Magnesiumsilikat enthalten, beispielsweise in Mengen von 3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Perborat.

Zur Textilwäsche bei Temperaturen unterhalb 70°C anzuwendende Mittel, sogenannte Kaltwaschmittel, können Bleichaktivatoren enthalten. Die aus dem Bleichaktivator oder aus der Perverbindung bestehende Pulverpartikel können mit Hüllsubstanzen, wie wasserlöslichen Polymeren, Fettsäuren oder aufgranulierten Salzen, wie Alkalisilikaten, Natriumsulfat oder Dinatriumhydrogenphosphat, überzogen sein, um eine Wechselwirkung zwischen der Perverbindung und dem Aktivator während der Lagerung zu vermeiden.

Als Aktivatoren für in Wasser H_2O_2 liefernde Perverbindungen dienen bestimmte, mit diesem H_2O_2 organische Persäuren bildende N-Acyl-, O-Acyl-Verbindungen sowie Kohlensäure- bzw. Pyrokohlensäureester, deren Aktivierungswert für die Perverbindungen (= Titer) wenigstens 3, vorzugsweise wenigstens 4,5 ist. Dieser Aktivierungswert wird in folgender Weise bestimmt:

Lösungen, die 0,615 g/l $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (4 mMol/l) und 2,5 g/l $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ enthalten, werden nach Erwärmen auf 60 °C mit 4 mMol/l Aktivator versetzt und 5 Minuten unter Rühren auf der angegebenen Temperatur gehalten. Dann gibt man 100 ml dieser Flüssigkeit auf ein Gemisch von 250 g Eis und 15 ml Eisessig und titriert sofort nach Zugabe von 0,35 g Kaliumjodid mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung und Stärke als Indikator; die dabei verbrauchte Menge an Thiosulfatlösung in ml ist der Aktivierungswert (= Titer); bei einer 100 %igen Aktivierung des eingesetzten Peroxids würde sie 8,0 ml ausmachen.

Von den unten noch zu beschreibenden Typen von Aktivatoren eignen sich besonders Verbindungen mit einem Schmelzpunkt von wenigstens 70 °C, vorzugsweise wenigstens 100 °C und insbesondere von wenigstens 150 °C. Weiterhin soll das Äquivalentgewicht dieser Verbindungen (unter Äquivalentgewicht wird hier der Quotient aus dem Molekulargewicht und der Anzahl im Molekül vorhandener Acylreste bzw. Kohlensäure- oder Pyrokohlensäurereste verstanden) höchstens 170, vorzugsweise höchstens 130 und insbesondere höchstens 110 sein. Zu den erfindungsgemäß brauchbaren Aktivatoren gehören

a) die aus den DBP-Schriften 1 162 967 und 1 291 317 bekannten N-diacylierten und N,N'-tetraacylierten Amine wie z.B. N,N,N',N'-Tetraacetyl-methyldiamin bzw. -äthyldiamin, N,N-Diacetylanilin und N,N-Diacetyl-p-toluidin bzw. 1,3-diacylierten Hydantoine, wie z.B. die Verbindungen 1,3-Diacetyl-5,5-dimethylhydantoin und 1,3-Dipropionyl-hydantoin;

- b) die aus der britischen Patentschrift 1 003 310 bekannten N-Alkyl-N-sulfonyl-carbonamide, beispielsweise die Verbindungen N-Methyl-N-mesyl-acetamid, N-Methyl-N-mesyl-benzamid, N-Methyl-N-mesyl-p-nitrobenzamid, und N-Methyl-N-mesyl-p-methoxybenzamid;
- c) die in der schweizerischen Patentschrift 407 387 beschriebenen N-acylierten cyclischen Hydrazide, acylierten Triazole oder Urazole wie z.B. das Monoacetylmaleinsäurehydrazid;
- d) die in der DP-Anmeldung P 17 19 574.3-43 beschriebenen O,N,N-trisubstituierten Hydroxylamine wie z.B. O-Benzoyl-N,N-succinylhydroxylamin, O-Acetyl-N,N-succinylhydroxylamin, O-p-Methoxybenzoyl-N,N-succinylhydroxylamin, O-p-Nitrobenzoyl-N,N-succinylhydroxylamin und O,N,N-Triacetylhydroxylamin;
- e) die aus der DOS 1 801 713 bekannten N,N'-Diacyl-sulfurylamide, beispielsweise N,N'-Dimethyl-N,N'-diacetyl-sulfurylamid, und N,N'-Diäthyl-N,N'-dipropionyl-sulfurylamid;
- f) die Triacylcyanurate, beispielsweise Triacetylcyanurat und Tribenzoylcyanurat der DAS 1 294 919;
- g) die aus der schweizerischen Patentschrift 347 930 bzw. der DBP-Schrift 893 049 bzw. der DOS 1 444 001 bekannten Carbonsäureanhydride wie z.B. Benzoessäureanhydrid, m-Chlorbenzoessäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, 4-Chlorphthalsäureanhydrid;
- h) die aus der schweizerischen Patentschrift 348 682 bekannten Zuckerester, beispielsweise Glucosepentaacetat;
- i) die 1,3-Diacyl-4,5-diacyloxy-imidazolidine der DOS 1 801 141, beispielsweise die Verbindungen 1,3-Diformyl-4,5-diacetoxy-imidazolidin, 1,3-Diacetyl-4,5-diacetoxy-imidazolidin, 1,3-Diacetyl-4,5-dipropionyloxy-imidazolidin;
- j) die aus der DOS 1 594 865 bekannten Verbindungen Tetraacetyl-glykoluril und Tetrapropionylglykoluril;
- k) die in der DP-Anmeldung P 20 38 106.0 beschriebenen diacylierten 2,5-Diketopiperazine wie z.B. 1,4-Diacetyl-2,5-diketopiperazin, 1,4-Dipropionyl-2,5-diketopiperazin, 1,4-Dipropionyl-3,6-dimethyl-2,5-diketopiperazin;

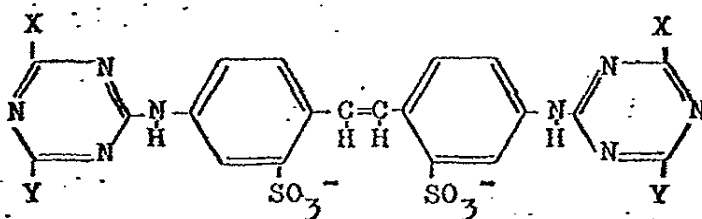
l) die in der DP-Anmeldung P 21 12 557.5 beschriebenen Acylierungsprodukte von Propylendiharnstoff bzw. 2,2-Dimethylpropylendiharnstoff (2,4,6,8-Tetraaza-bicyclo-(3,3,1)-nonan-3,7-dion bzw. dessen 9,9-Dimethylderivat) insbesondere der Tetraacetyl- oder der Tetrapropionyl-propylendiharnstoff bzw. deren Dimethylderivate;

m) die Kohlensäureester der DOS 1 444 024, beispielsweise die Natriumsalze der p-(Äthoxycarbonyloxy)-benzoesäure und p-(Propoxycarbonyloxy)-benzolsulfonsäure.

Von besonderem praktischem Interesse sind die unter j), k) und l) genannten Aktivator Typen.

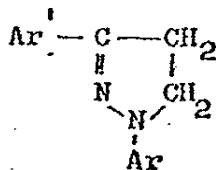
Bei der Aktivierung der Perverbindungen durch die genannten N-Acyl- und O-Acylverbindungen werden Carbonsäuren, wie z.B. Essigsäure, Propionsäure, Benzoesäure, frei und es empfiehlt sich, zum Binden dieser Carbonsäuren entsprechende Alkalimengen zuzusetzen. Bei wirksamen Aktivatoren ist eine Aktivierung bereits bei Einsatzmengen von 0,05 Mol Aktivator pro g-Atom Aktivsauerstoff zu erkennen. Bevorzugt arbeitet man mit 0,1 - 1 Mol Aktivator; die Menge kann allerdings auch bis 2 Mol Aktivator pro g-Atom Aktivsauerstoff gesteigert werden.

Die Waschmittel können ferner optische Aufheller enthalten, insbesondere Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze der Formel:



in der X und Y die folgende Bedeutung haben: NH_2 , NH-CH_3 , $\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$, $\text{N(CH}_2\text{-CH}_2\text{OH)}_2$, Morpholino, Dimethylmorpholino, $\text{NH-C}_6\text{H}_5$, $\text{NH-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$, OCH_3 , Cl, wobei X und Y gleich oder ungleich sein können. Besonders geeignet sind solche Verbindungen, in denen X eine Anilino- und Y eine Diäthanolamino- oder Morpholinogruppe darstellen.

Weiterhin kommen optische Aufheller vom Typ der Diarylpyrazoline nachstehender Formel infrage:



In dieser Formel bedeuten Ar und Ar' Arylreste, wie Phenyl, Diphenyl oder Naphthyl, die weitere Substituenten tragen können, wie Hydroxy-, Alkoxy-, Hydroxyalkyl-, Amino-, Alkylamino-, Acylamino-, Carboxyl-, Sulfonsäure- und Sulfonamidgruppen oder Halogenatome. Bevorzugt wird ein 1,3-Diarylpyrazolinderivat verwendet, in dem der Rest Ar eine p-Sulfonamidophenylgruppe und der Rest Ar' eine p-Chlorphenylgruppe darstellt. Weitere geeignete Weißtöner sind solche vom Typ der Naphthotriazolstilbensulfonate, Äthylenbis-benzimidazole, Äthylenbis-benzoxazole, Thiophenbis-benzoxazole, Dialkylaminocumarine und des Cyanoanthracens. Auch Gemische von optischen Aufhellern sind verwendbar.

30981971088

Weitere geeignete Mischungsbestandteile sind Vergrauungs-inhibitoren, z.B. Natriumcelluloseglykolat, sowie die wasser-löslichen Alkalisalze von synthetischen Polymeren, die freie Carboxylgruppen enthalten. Hierzu zählen die Polyester bzw. Polyamide aus Tri- und Tetracarbonsäuren und zweiwertigen Alkoholen bzw. Diaminen.

Die Mittel können ferner Enzyme aus der Klasse der Proteasen, Lipasen und Amylasen bzw. deren Gemische enthalten. Die Enzyme können tierischen und pflanzlichen Ursprungs, z.B. aus Verdauungsfermenten oder Hefen gewonnen sein, wie Pepsin, Pancreatin, Trypsin, Papain, Katalase und Diastase. Vorzugsweise werden aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis* und *Streptomyces griseus*, gewonnene enzymatische Wirkstoffe verwendet, die gegenüber Alkali, Perverbindungen und anionischen Waschaktivsubstanzen relativ beständig sind und auch bei Temperaturen zwischen 50° und 70°C noch nicht nennenswert inaktiviert werden.

Weitere Bestandteile, die in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein können, sind Neutralsalze, insbesondere Natriumsulfat, bacteriostatische Stoffe, wie halogenierte Phenoläther und -thioäther, halogenierte Carbanilide und Allycyanilide und halogenierte Diphenylmethane, ferner Farb- und Duftstoffe.

Die erfindungsgemäßen Mittel zeichnen sich durch eine hohe Waschkraft aus. Sie eignen sich hervorragend zur Anwendung in automatischen Trommelwaschmaschinen, da sie auch bei Temperaturen oberhalb 90°C bzw. beim Kochen der Waschlauge nicht zum Übersäumen neigen. Im Gegensatz zu zahlreichen bekannten Schauminhibitoren mit vergleichbarer Wirkung enthalten die in den erfindungsgemäßen Mitteln verwendeten Schauminhibitoren keinen Stickstoff, was im Zusammenhang mit der Eutrophierung des Abwassers Bedeutung erlangen kann.

Enthärtungsmittel enthalten in erster Linie Natrium- oder Kaliumpolymerphosphate, z.B. Pentanatriumtriphosphat, Hexanatriumtetraphosphat und deren Gemische mit Polyphosphaten der Formel $\text{Na}_{(n+2)}\text{P}_n\text{O}_{(3n+1)}$, wobei n für ganze Zahlen von 5 bis 20 steht, ferner Natrium- oder Kaliummetaphosphate, z.B. Natriumtrimetaphosphat, Natriumtetrametaphosphat und Natriumpolymetaphosphate der Formel $(\text{NaPO}_3)_m$, worin m für ganze Zahlen von 5 bis 30 steht. Die kondensierten Phosphate können auch ggf. ganz oder teilweise durch die vorgenannten Komplexierungsmittel aus der Klasse der Aminopolycarbonsäuren, Alkandiphosphonsäuren, Hydroxyalkandiphosphonsäuren und Aminoalkanpolyphosphonsäuren ersetzt sein.

Die vorgenannten Wasch-, Reinigungs- und Enthärtungsmittel können ggf. noch weitere bekannte Schaumdämpfungsmittel enthalten, wie gesättigte Fettsäuren oder deren Alkalimetallseifen mit 20 bis 24 Kohlenstoffatomen, höhermolekulare Fettsäureester bzw. Triglyceride oder Trialkylmelamine. Derartige Zusätze können vielfach synergistisch wirken.

Die qualitative und quantitative Zusammensetzung der nicht aus dem Schaumdämpfungsmittel bestehenden reinigend und komplexierend wirkenden Bestandteile sowie der sonstigen Zusatzstoffe hängt weitgehend von dem speziellen Anwendungsgebiet der Mittel ab und entspricht im Falle der technisch besonders wichtigen Wasch- und Reinigungsmittel dem folgenden Schema (Angaben in Gewichtsprozent):

1 bis 40 % mindestens einer Verbindung aus der Klasse der anionischen, nichtionischen und zwitterionischen Waschaktivsubstanzen,
10 bis 80 % mindestens eines nichtoberflächenaktiven, reinigungsverstärkend bzw. komplexierend wirkenden Aufbausalzes,
10 bis 50 % einer Perverbindung, insbesondere kristallwasserhaltiges oder wasserfreies Natriumperborat, sowie deren Gemische mit Stabilisatoren und Aktivatoren,
0,1 bis 20 % sonstige Hilfs- und Zusatzstoffe.

Die Waschaktivsubstanzen können bis zu 100 %, vorzugsweise 5 bis 70 % aus Verbindungen vom Sulfonat- und bzw. oder Sulfattyp, bis zu 100 %, vorzugsweise 5 bis 40 % aus nichtionischen Verbindungen vom Polyglykoläthertyp und bis zu 100 %, vorzugsweise 10 bis 50 % aus Seife bestehen. Die Aufbausalze können bis zu 100 %, vorzugsweise 25 bis 95 % aus Alkalimetalltriphosphaten und deren Gemischen mit Alkalimetallpyrophosphaten, bis zu 100 %, vorzugsweise 5 bis 50 % aus einem Alkalimetallsalz eines Komplexmittels aus der Klasse der Polyphosphonsäuren, Nitrilotriessigsäure, Äthylendiaminotetraessigsäure und bis zu 100 %, vorzugsweise 5 bis 75 % aus mindestens einer Verbindung aus der Klasse der Alkalimetallsilikate, Alkalimetallcarbonate und Alkalimetallborate zusammengesetzt sein.

Zu den sonstigen Hilfs- und Zusatzstoffen zählen neben den optischen Aufhellern insbesondere die Schauminhibitoren, die in den erfindungsgemäßen Mitteln in einer Menge bis zu 5 %, vorzugsweise in einer Menge von 0,2 bis 3 % anwesend sein können, ferner die Enzyme, die in einer Menge bis zu 5 %, vorzugsweise 0,2 bis 3 % vorliegen können und die Vergrauungsinhibitoren, deren Anteil bis zu 5 %, vorzugsweise 0,2 bis 3 %, betragen kann.

Weitere geeignete Rezepturen sind
Maschinelles Geschirrspülmittel:

- 0,1 - 5 % Verbindungen aus der Klasse der Alkylpolyglykoläther (C_{12} - C_{18} -Alkyl), Alkylphenolpolyglykoläther (C_8 - C_{14} -Alkyl) mit 5-30 Äthylen- und 5-30 Propylenglykoläthergruppen und äthoxylierten Polypropylenglykolen,
- 0,1 - 5 % Schaumdämpfungsmittel gemäß Erfindung
- 45 - 90 % Pentanatriumtriphosphat,
- 1 - 40 % Natriumsilikat ($Na_2O:SiO_2 = 1:1$ bis $1:3$),
- 0 - 5 % Kaliumdichlorisocyanurat,
- 0 - 2 % Schaumdämpfungsmittel.

Alkalisches Reinigungs- und Flaschenspülmittel:

- 0,1 - 5 % Schaumdämpfungsmittel gemäß Erfindung
- 0,5 - 50 % Natriumsilikat ($Na_2O:SiO_2 = 1:1$ bis $1:3$),
- 0,5 - 80 % Natriumhydroxid,
- 0 - 40 % Trinatriumphosphat,
- 0 - 40 % kondensiertes Alkaliphosphat,
- 0 - 40 % Soda,
- 0 - 10 % Hydroxyäthandiphosphonat,
- 0 - 5 % anionische und/oder nichtionische Waschaktivsubstanz.

Enthärtungsmittel:

- 0,1 - 5 % Schaumdämpfungsmittel gemäß Erfindung
- 20 - 95 % Pentanatriumtriphosphat
- 0 - 70 % Polymerphosphate der Formel
 $Na_{(n+2)}P_nO_{(3n+1)}$ mit $n = 4$ bis 20
- 0 - 40 % Natriumhexametaphosphat
- 0 - 20 % Soda
- 0 - 5 % Natriumsulfat.

Beispiele

Die verwendeten, im folgenden mit S_1 bis S_{12} bezeichneten Schauminhibitoren sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Bezeichnung	Schauminhibitor
S_1	1,4-Bis-(octadecylmercapto)-butan
S_2	1,6-Bis-(dodecylmercapto)-hexan
S_3	1,8-Bis-(dodecylmercapto)-octan
S_4	1,10-Bis-(dodecylmercapto)-decen-(4)
S_5	1,10-Bis-(hexadecylmercapto)-decen-(4)
S_6	2-Hydroxy-dioctadecylsulfid
S_7	Di-octadecylsulfid
S_8	Di-dodecylsulfid
S_9	Di-tetradecylsulfid
S_{10}	Hexadecyl-dodecylsulfid
S_{11}	Octadecyl-dodecylsulfid
S_{12}	Hexadecyl-octylsulfid

Es wurde ein durch Heißzerstäubung hergestelltes, pulverförmiges Waschmittel verwendet. Die Prüfung des Schaumverhaltens erfolgte unter praxisnahen Bedingungen in einer handelsüblichen, mit einem runden Schauglas ausgerüsteten Trommelwaschmaschine mit horizontal gelagerter Trommel (Baureihe 4 der Fa. SCHULT.ESS, Zürich). Für eine Füllung wurden 14 l Waschlauge benötigt. Der Flottenstand und die Schaumhöhe wurden durch das Schauglas abgelesen, an dem, beginnend in Höhe des Flüssigkeitspegels, sechs Markierungen mit den Bezeichnungen 0 bis 5 in jeweils gleichen Abständen angebracht waren. Die in der folgenden Tabelle angegebenen Schaumzahlen entsprechen der Höhe der vom Schaumpegel erreichten Markierung. Die Zahl 0 bedeutet, daß keine Schaumentwicklung stattfindet; Die Note 5 gibt an, daß die Trommel ohne Überzuschäumen mit Schaum gefüllt ist, während die Zahl 6 das Überschäumen der Waschlauge anzeigt. Die Anwendungskonzen-

tration des Waschmittels betrug in allen Beispielen 5 g/l. Es wurde enthärtetes Leitungswasser vom Härtegrad 3°dH verwendet. Alle im folgenden angegebenen Prozentzahlen bedeuten Gewichtsprozente.

Das Waschpulver wies die folgende Zusammensetzung auf:

- 12,0 % Na-Dodecylbenzolsulfonat
- 1,5 % Fettalkoholpolyglykoläther (C₁₈-Fettalkohol,
JZ = 50, 7 - 10 Äthylenglykolgruppen)
- 1,5 % Na-Celluloseglycolat
- 25,0 % Pentanatriumtriphosphat
- 20,0 % Tetranatriumpyrophosphat
- 4,5 % Wasserglas
- 15,0 % Natriumperborat
- 8,5 % Natriumsulfat
- 0,5 % Duftstoffe und optische Aufheller
- 8,0 % Wasser

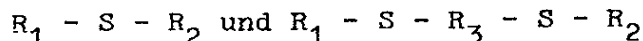
Die restlichen 3,5 % bestanden im Vergleichsversuch aus Seifenpulver, in den erfindungsgemäßen Beispielen aus pulvrigen Gemischen von Seife und den in Tabelle 1 aufgeführten Schaum-inhibitoren. Die Natronseife war unter Verwendung von 60 % Kokosfettsäuren und 40 % Talgfettsäuren hergestellt worden. Alle Waschmittelbestandteile wurden in einer Mischtrommel innig vermischt.

Die Ergebnisse der Schaummessung in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Trotz Verwendung sehr weichen Wassers, das bekanntlich die Schaumbildung in starkem Maße fördert, trat bei Verwendung der erfindungsgemäßen Schaumdämpfungsmittel kein Überschäumen im gesamten Temperaturbereich ein.

Beispiel	Schaumin- hibitor	Seife	Schaumnote bei					
			30°	50°	70°	80°	90°	95°C
1	0,8 % S ₁	2,7 %	0	2	0	0	0	2
2	0,8 % S ₂	2,7 %	1	2	0	0	0	2
3	0,8 % S ₃	2,7 %	0	1	1	0	1	1
4	0,8 % S ₄	2,7 %	2	1	1	1	1	2
5	0,8 % S ₅	2,7 %	1	1	0	0	1	2
6	0,8 % S ₆	2,7 %	2	2	1	0	1	2
7	0,8 % S ₇	2,7 %	1	2	0	0	1	1
8	0,8 % S ₈	2,7 %	1	2	1	0	2	2
9	0,8 % S ₉	2,7 %	2	1	1	0	2	2
10	0,8 % S ₁₀	2,7 %	1	1	0	0	1	2
11	0,8 % S ₁₁	2,7 %	1	1	1	0	1	2
12	0,8 % S ₁₂	2,7 %	1	2	1	0	1	2
Vergleich	-	3,5 %	3	5	2	2	4	5

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Schaumregulierte Wasch-, Reinigungs- und Enthärtungsmittelpulver mit einem Gehalt an mindestens einer reinigend oder komplexierend wirkenden Verbindung aus der Klasse der anionischen, zwitterionischen Waschaktivsubstanzen, Polymerphosphate und Komplexbildner, dadurch gekennzeichnet, daß sie, bezogen auf die Menge der vorgenannten reinigend und komplexierend wirkenden Verbindung, 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens einer schaumdämpfend wirkenden Verbindung aus der Klasse der Thioäther der Formeln



enthalten, worin R_1 und R_2 gleich oder ungleich sein können und für einen Kohlenwasserstoffrest, der ggf. durch Hydroxylgruppen oder Halogenatome substituiert sein kann, mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R_3 für einen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 24 Kohlenstoffatomen steht und die Summe der in den Resten R_1 , R_2 und R_3 enthaltenen Kohlenstoffatomen mindestens 20 beträgt.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste R_1 und R_2 geradkettige Alkyl-, Alkylen- oder Hydroxyalkylreste darstellen, von denen mindestens einer 12 bis 24 Kohlenstoffatome enthält, der Rest R_3 einen geradkettigen, gesättigten oder einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt und die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten R_1 , R_2 und R_3 mindestens 24 beträgt.

3. Mittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des Schauminhibitors 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf reinigend und komplexierend wirkende Verbindungen beträgt.
4. Mittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Schauminhibitor aus feinteiligen Partikeln besteht, die mit den übrigen pulverförmigen Bestandteilen der Wasch-, Reinigungs- und Enthärtungsmittel vermischt bzw. mit diesen agglomeriert oder in Form eines Überzuges auf die Pulverpartikel oder einen Teil derselben aufgebracht sind.
5. Mittel nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie Waschaktivsubstanzen vom Sulfonat- und Sulfat-Typ sowie Alkalimetallseifen von Fettsäuren enthalten, wobei das Gewichtsverhältnis von Sulfonat- bzw. Sulfat-waschrohstoff zu Seife zu Schauminhibitor von 1 : 2 : 0,05 bis 10 : 1 : 2.
6. Mittel nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die reinigend und komplexierend wirkenden Verbindungen die folgende Zusammensetzung aufweisen:
 - 1 bis 40 % mindestens einer Verbindung aus der Klasse der anionischen, nichtionischen und zwitterionischen Waschaktivsubstanzen,
 - 10 bis 20 % mindestens eines nichtoberflächenaktiven, reinigend bzw. komplexierend wirkenden Aufbausalzes,
 - 10 bis 50 % einer Perverbindung, insbesondere kristallwasserhaltiges oder wasserfreies Natriumperborat, sowie deren Gemische mit Stabilisatoren und Aktivatoren,
 - 0,1 bis 20 % sonstige Hilfs- und Zusatzstoffe.

BAD ORIGINAL

309819/1981

7. Mittel nach Anspruch 6, worin die Waschaktivsubstanzen bis zu 100 %, vorzugsweise 25 bis 70 % aus solchen vom Sulfonat- und bzw. oder Sulfattyp, bis zu 100 %, vorzugsweise 5 bis 40 % aus nichtionischen Verbindungen vom Polyglykoläthertyp und bis zu 100 %, vorzugsweise 10 bis 50 % aus Seife bestehen.
8. Mittel nach Anspruch 6, worin das reinigend und komplexierend wirkende Aufbausalz bis zu 100 %, vorzugsweise 25 bis 95 % aus Triphosphat und dessen Gemischen mit Pyrophosphat, bis zu 100 %, vorzugsweise 5 bis 50 % aus dem Natriumsalz eines Komplettierungsmittels aus der Klasse der Nitrilotriessigsäure und Äthylendiaminotetraessigsäure und bis zu 100 %, vorzugsweise 5 bis 50 % aus dem Natriumsalz einer polymeren Carbonsäure besteht.
9. Mittel nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die komplexierend wirkenden Bestandteile aus mindestens einer Verbindung aus der Klasse der Polymerphosphate der Formel $\text{Me}_{(n+2)}\text{P}_n\text{O}_{(3+1)}$, der Metaphosphate der Formel $(\text{MePO}_3)_m$ bestehen, in denen Me für Na oder K, n für eine Zahl von 3 bis 20 und m für eine Zahl von 5 bis 30 stehen.

BAD ORIGINAL

309819/1086